

19. 1. 2004

日本国特許庁 PCT/PTO 19 JUL 2005
JAPAN PATENT OFFICE

10/542641

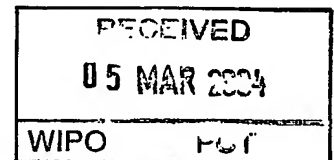
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月 2日
Date of Application:

出願番号 特願2003-098990
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-098990]

出願人 帝人株式会社
Applicant(s):

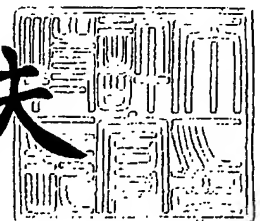


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3011628

【書類名】 特許願

【整理番号】 P36496

【提出日】 平成15年 4月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09C 1/44
C08L 77/00

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 晝開 真之

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 佐藤 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 大森 智

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 松村 俊一

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 206048

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 全芳香族縮合系高分子繊維組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マトリックスとなる全芳香族縮合系高分子 100 重量部と全芳香族縮合系高分子により被覆された炭素繊維 0.01～100 重量部とからなる全芳香族縮合系高分子繊維組成物。

【請求項 2】 繊維組成物中の炭素繊維において、下記式 (1)

【数 1】

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (1)$$

$$F = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}$$

[式中 ϕ は X 線回折測定における方位角、 I は 002 回折強度である。]

にて求められる炭素繊維の配向係数 F が 0.05 以上である請求項 1 に記載の繊維組成物。

【請求項 3】 紡糸工程における延伸により組成物中の炭素繊維の配向係数 F が 0.01 以上向上する請求項 1～2 のいずれかに記載の繊維組成物。

【請求項 4】 延伸後の配向係数 F が 0.2 以上である請求項 1～3 記載の繊維組成物。

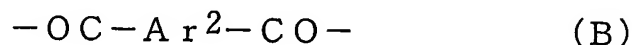
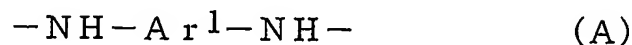
【請求項 5】 炭素繊維がカーボンナノチューブである請求項 1～4 記載の繊維組成物。

【請求項 6】 マトリックスとなる該全芳香族縮合系高分子が全芳香族ポリアミドである請求項 1～5 記載の繊維組成物。

【請求項 7】 炭素繊維表面を被覆する全芳香族縮合系高分子が全芳香族ポリアミドである請求項 1～6 記載の繊維組成物。

【請求項 8】 全芳香族ポリアミドが下記式 (A) 及び (B)

【化 1】



[Ar¹, Ar²は各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基を表わす。]
からなり下記数式(2)

【数2】

$$0.9 \leq a/b \leq 1.1 \quad (2)$$

[aは芳香族ジアミンの繰り返し単位(A)のモル数、bは芳香族ジカルボン酸の繰り返し単位(B)のモル数である。]

を満足することを特徴とする請求項6～7の何れか1項に記載の繊維組成物。

【請求項9】 式(A)におけるAr¹が、パラフェニレン基および3,4'-ジフェニレンエーテル基からなる群から選択される1種であり、Ar²がパラフェニレン基である請求項8に記載の繊維組成物。

【請求項10】 式(A)におけるAr¹が、パラフェニレン基および3,4'-ジフェニレンエーテル基との組み合わせからなり、その共重合比が1:0.8～1:1.2である請求項9に記載の繊維組成物。

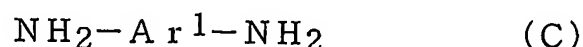
【請求項11】 炭素繊維1重量部に対して全芳香族縮合系高分子の重合原料1～1000重量部とを混合して重合せしめ、全芳香族縮合系高分子により被覆された炭素繊維を得る事の特徴とする請求項1～10記載の繊維組成物の製造方法。

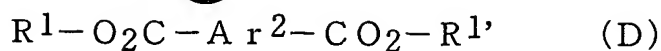
【請求項12】 全芳香族縮合系高分子を混合する前に炭素繊維1重量部に対してあらかじめ硝酸、硫酸の混合溶液0.01～1000重量部中で表面処理を行う事の特徴とする請求項11記載の繊維組成物の製造方法。

【請求項13】 ボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー等の物理処理により炭素繊維を溶媒中にあらかじめ分散させた炭素繊維分散液と全芳香族縮合系高分子とを混合することを特徴とする請求項11～12のいずれかに記載の繊維組成物の製造方法。

【請求項14】 下記式(C)で表わされる芳香族ジアミンの少なくとも1種と、下記式(D)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジアリールエステルの少なくとも1種とを、

【化2】





[R^1 , R^1 ' は各々独立に炭素数 6 ~ 20 の芳香族基を、 Ar^1 , Ar^2 は各々独立に炭素数 6 ~ 20 の 2 価の芳香族基を表す。]

下記数式 (2) - 1

【数 3】

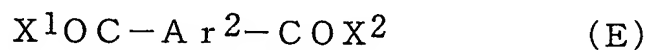
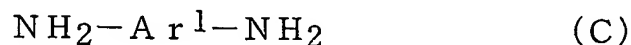
$$0.8 \leq c/d \leq 1.2 \quad (2) - 1$$

[c は芳香族ジアミン (C)、 d は芳香族ジカルボン酸ジアリールエステル (D)、の各仕込みモル数である。]

を同時に満足する割合で加熱反応させることにより全芳香族ポリアミドを得ることを特徴とする請求項 8 ~ 10 の何れか 1 項に記載の繊維組成物の製造方法。

【請求項 15】 下記式 (C) で表わされる芳香族ジアミンの少なくとも 1 種と、下記式 (E) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジアシルハライドとを

【化 3】



[Ar^1 , Ar^2 は各々独立に炭素数 6 ~ 20 の 2 価の芳香族基を、 X^1 , X^2 はハロゲンを表す。]

下記数式 (2) - 2

【数 4】

$$0.8 \leq c/e \leq 1.2 \quad (2) - 2$$

[c は芳香族ジアミン (C) の仕込みモル数、 e は芳香族ジカルボン酸ジアシルハライド (E) の仕込みモル数である。]

を同時に満足する割合で反応させることにより全芳香族ポリアミドを得ることを特徴とする請求項 8 ~ 10 の何れか 1 項に記載の繊維組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はマトリックスで有る全芳香族縮合系高分子と全芳香族縮合系高分子により被覆された炭素繊維とからなる組成物、およびその製造方法に関するもので

ある。全芳香族縮合系高分子により炭素繊維を被覆することにより、マトリックスとなる全芳香族縮合系高分子と炭素繊維の界面の親和性が改善され機械特性特に強度が改善されるというものである。

【0002】

【従来の技術】

全芳香族縮合系ポリマー繊維組成物は、剛直な芳香族環を連結させた構造をとり、耐熱性、機械特性、耐薬品性等に優れた素材として、繊維あるいはフィルムの形態で電気絶縁材料、各種補強剤、防弾繊維等、幅広く利用されており工業的に極めて価値の高い素材の一つであるが、使用される用途に応じて樹脂に対してより高度な特性が要求されるようになってきた。

【0003】

このような要求特性を満たす技術の一つとして、熱可塑性樹脂に炭素繊維をナノスケールで分散させた組成物、所謂ナノコンポジットが最近注目されており、炭素繊維を例えば電解、適当なせん断作用もしくはコーミングによってマトリックス中で配向させるとの記載がある（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

しかしマトリックスとなる高分子中に炭素繊維を分散させた場合高分子と界面との接着性の悪さが問題となっている。

【0005】

炭素繊維の表面をポリマーで被覆した報告例としては特開平3-287821には極細炭素フィブリルの表面をポリスチレン、ポリスチレンーポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリアクリル酸等のポリオレフィンで被覆し表面の濡れ性を改良したとの報告例が有る。（例えば、特許文献2参照）。

【0006】

【特許文献1】

特公平8-26164号公報（第5-7頁、第1図）

【0007】

【特許文献2】

特開平3-287821号公報 第4～5項：実施例1～5

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題はマトリックスとなる全芳香族縮合系高分子と炭素繊維との界面の接着性を改善し機械特性、特に強度、弾性率が向上した全芳香族縮合系ポリマー繊維組成物、および全芳香族縮合系ポリマー繊維組成物の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は

1. マトリックスとなる全芳香族縮合系高分子 100 重量部と全芳香族縮合系高分子により被覆された炭素繊維 0.01～100 重量部とからなる全芳香族縮合系高分子繊維組成物。

【0010】

2. 繊維組成物中の炭素繊維において、下記式 (1)

【0011】

【数 5】

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (1)$$

$$F = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}$$

【0012】

[式中 ϕ は X 線回折測定における方位角、I は 002 回折強度である。]

にて求められる炭素繊維の配向係数 F が 0.05 以上である上記に記載の繊維組成物。

【0013】

3. 紡糸工程における延伸により組成物中の炭素繊維の配向係数 F が 0.01 以上向上する上記に記載の繊維組成物。

【0014】

4. 延伸後の配向係数 F が 0.2 以上である上記に記載の繊維組成物。

【0015】

5. 炭素繊維がカーボンナノチューブである上記に記載の繊維組成物。

【0016】

6. マトリックスとなる該全芳香族縮合系高分子が全芳香族ポリアミドである上記に記載の繊維組成物。

【0017】

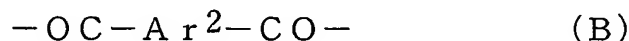
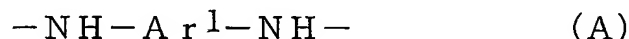
7. 炭素繊維表面を被覆する全芳香族縮合系高分子が全芳香族ポリアミドである上記に記載の繊維組成物。

【0018】

8. 全芳香族ポリアミドが下記式 (A) 及び (B)

【0019】

【化4】



[Ar¹, Ar²は各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基を表わす。]

からなり下記数式 (2)

【0020】

【数6】

$$0.9 \leq a/b \leq 1.1 \quad (2)$$

[aは芳香族ジアミンの繰り返し単位 (A) のモル数、bは芳香族ジカルボン酸の繰り返し単位 (B) のモル数である。]

を満足することを特徴とする上記に記載の繊維組成物。

【0021】

9. 式 (A) における Ar¹が、パラフェニレン基および3,4'-ジフェニレンエーテル基からなる群から選択される1種であり、Ar²がパラフェニレン基である上記に記載の繊維組成物。

【0022】

10. 式 (A) における Ar¹が、パラフェニレン基および3,4'-ジフェニレンエーテル基との組み合わせからなり、その共重合比が1:0.8～1:

1. 2である上記に記載の繊維組成物。

【0023】

11. 炭素繊維1重量部に対して全芳香族縮合系高分子の重合原料1～1000重量部とを混合して重合せしめ、全芳香族縮合系高分子により被覆された炭素繊維を得る事を特徴とする上記に記載の繊維組成物の製造方法。

【0024】

12. 全芳香族縮合系高分子を混合する前に炭素繊維1重量部に対してあらかじめ硝酸、硫酸の混合溶液0.01～1000重量部中で表面処理を行う事を特徴とする上記に記載の繊維組成物の製造方法。

【0025】

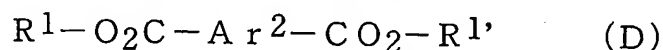
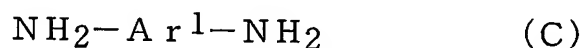
13. ボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー等の物理処理により炭素繊維を溶媒中にあらかじめ分散させた炭素繊維分散液と全芳香族縮合系高分子とを混合することを特徴とする上記に記載の繊維組成物の製造方法。

【0026】

14. 下記式(C)で表わされる芳香族ジアミンの少なくとも1種と、下記式(D)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジアリールエステルの少なくとも1種とを、

【0027】

【化5】



[R¹, R^{1'} は各々独立に炭素数6～20の芳香族基を、Ar¹, Ar²は各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基を表す。]

下記数式(2)－1

【0028】

【数7】

$$0.8 \leq c/d \leq 1.2 \quad (2) - 1$$

[cは芳香族ジアミン(C)、dは芳香族ジカルボン酸ジアリールエステル(D)、の各仕込みモル数である。]

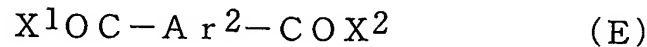
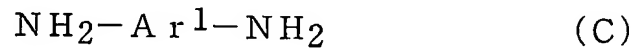
を同時に満足する割合で加熱反応させることにより全芳香族ポリアミドを得ることを特徴とする上記に記載の繊維組成物の製造方法。

【0029】

15. 下記式 (C) で表わされる芳香族ジアミンの少なくとも 1 種と、下記式 (E) で表わされる芳香族ジカルボン酸ジアルキルハライドとを

【0030】

【化6】



[Ar¹, Ar²は各々独立に炭素数 6～20 の 2 価の芳香族基を、X¹, X²はハロゲンを表す。]

下記数式 (2) - 2

【0031】

【数8】

$$0.8 \leq c/e \leq 1.2 \quad (2) - 2$$

[cは芳香族ジアミン (C) の仕込みモル数、eは芳香族ジカルボン酸ジアルキルハライド (E) の仕込みモル数である。]

を同時に満足する割合で反応させることにより全芳香族ポリアミドを得ることを特徴とする上記に記載の繊維組成物の製造方法である。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下本発明の具体的内容について詳述する。

【0033】

(炭素繊維)

本発明で使用する炭素繊維は直径が 300 nm 以下、好ましくは 0.3～250 nm、さらに好ましくは 0.4～100 nm である。直径が 0.3 nm 以下のものは実質的に製造が困難であり、300 nm 以上のものは力学強度を向上させる効果が少ない。

【0034】

またアスペクト比の好ましい値として上限の制限はないが下限としては5.0以上、さらには10.0以上、さらに好ましくは50.0以上である事が好ましい。

【0035】

炭素繊維がカーボンナノチューブであることが好ましい。炭素繊維の形状としてはグラフェンシートが円筒状に巻かれたもので、この円筒が単層のものでも複数の層からなるものでも構わないが、なかでも多層のものが好ましい。またグラフェンシートがカップ状に積み重なったものでも構わない。単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブ、カップスタック型カーボンナノチューブが好ましく用いられる。

【0036】

これら炭素繊維は従来既知の方法で製造され、気相流動法、触媒担持型気相流動法、レーザーアブレーション法、高圧一酸化炭素法、アーク放電法等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0037】

(繊維組成物)

本発明の繊維組成物の組成は全芳香族縮合系高分子100重量部に対して、炭素繊維が0.01～100重量部、好ましくは0.1～60重量部さらには1～10重量部である事が好ましい。炭素繊維が0.01重量部未満だと力学強度の向上の効果が観察されにくく、100重量部より上のものは成型が困難で有る。

【0038】

(マトリックスとなる全芳香族縮合系高分子)

本発明のマトリックスとなる全芳香族縮合系高分子は分子鎖の構成単位が主に芳香族環からなる剛直性を持った直線状分子であり、例えば全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリイミド、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリピリドビスイミダゾール、などが挙げられる。これらのなかでも全芳香族ポリアミドが好ましい。

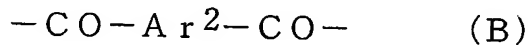
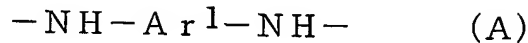
【0039】

(マトリックスとなる全芳香族ポリアミド)

マトリックスとなる全芳香族ポリアミドは、実質的に下記の各構成単位からなる全芳香族ポリアミドである。

【0040】

【化7】



(上記式 (A)、(B) において、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基を表わす。)

また各構成単位のモル数が下記数式 (2)

【0041】

【数9】

$$0.9 \leq a/b \leq 1.1 \quad (2)$$

(aは芳香族ジアミンの繰り返し単位 (A) のモル数、bは芳香族ジカルボン酸の繰り返し単位 (B) のモル数である。)

を満足する、98重量%濃硫酸に0.5g/100ml溶かした溶液を30℃にて測定した特有粘度 (inherent viscosity) η_{inh} が0.05～20 (dl/g) であることが好ましい。

【0042】

上記式 (A)、(B) の Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基であるが、その具体例としては、メタフェニレン基、パラフェニレン基、オルトフェニレン基、オルトフェニレン基、2,6-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基、4,4'-イソプロピリデンジフェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、4,4'-ジフェニレンスルフィド基、4,4'-ジフェニレンスルホン基、4,4'-ジフェニレンケトン基、4,4'-ジフェニレンエーテル基、3,4'-ジフェニレンエーテル基、メタキシリレン基、パラキシリレン基、オルトキシリレン基等が挙げられる。

【0043】

これらの芳香族基の水素原子のうち1つまたは複数がそれぞれ独立にフッ素、

塩素、臭素等のハロゲン基；メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5～10のシクロアルキル基；フェニル基等の炭素数6～10の芳香族基で置換されていてもよい。なお、上記式（A）及び／又（B）の構成単位が、2種以上の芳香族基からなる共重合体であっても差し支えない。

【0044】

これらのうち、 Ar^1 はメタフェニレン基、パラフェニレン基、3, 4'-ジフェニレンエーテル基が好ましく、パラフェニレン基、またはパラフェニレン基と3, 4'-ジフェニレンエーテル基とを併用したものがさらに好ましく、その比が1:0.8～1:1.2であることがさらに好ましい。

【0045】

Ar^2 はメタフェニレン基、パラフェニレン基が好ましく、パラフェニレン基がさらに好ましい。

【0046】

好適なポリマーとしては、具体的にはポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、またはこれらを主成分とする共重合全芳香族ポリアミドを例示することができる。

【0047】

これら全芳香族ポリアミドは溶液重合法、界面重合法、熔融重合法など従来公知の方法にて製造する事が出来る。ポリマーの重合度としては98重量%濃硫酸に0.5g/100ml溶かした溶液を30℃にて測定した特有粘度（inherent viscosity） η_{inh} が0.05～2.0（dl/g）好ましくは1.0～1.0（dl/g）の間に有るものが好ましい。

【0048】

（炭素繊維を被覆する全芳香族縮合系高分子）

炭素繊維を被覆する全芳香族縮合系高分子は分子鎖の構成単位が主に芳香族環からなる剛直性を持った直線状分子であり、例えば全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリイミド、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリピリドビスイミ

ダゾール、などが挙げられる。これらのなかでも全芳香族ポリアミドが好ましい。

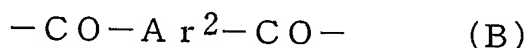
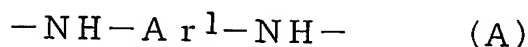
【0049】

(炭素繊維を被覆する全芳香族ポリアミド)

本発明の炭素繊維を被覆する全芳香族ポリアミドは、実質的に下記の各構成単位からなる全芳香族ポリアミドである。

【0050】

【化8】



[上記式 (A)、(B) において、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基を表わす。]

かつ各構成単位のリモル数が下記数式 (2)

【0051】

【数10】

$$0.9 \leq a/b \leq 1.1 \quad (2)$$

[aは芳香族ジアミンの繰返し単位 (A)、bは芳香族ジカルボン酸の繰返し単位 (B) の各リモル数である。]

を満足する、98重量%濃硫酸に0.5g/100ml溶かした溶液を30℃にて測定した特有粘度 (inherent viscosity) η_{inh} が0.05～20 (dl/g) の全芳香族ポリアミドが好ましい。

【0052】

上記式 (A)、(B) の Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基を表わし、その具体例としては、メタフェニレン基、パラフェニレン基、オルトフェニレン基、オルトフェニレン基、2,6-ナフチレン基、2,7-ナフチレン基、4,4'-イソプロピリデンジフェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、4,4'-ジフェニレンスルフィド基、4,4'-ジフェニレンスルホン基、4,4'-ジフェニレンケトン基、4,4'-ジフェニレンエーテル基、3,4'-ジフェニレンエーテル基、メタキシリレン基、パラキシリレン基、

オルトキシリレン基等が挙げられる。これらの芳香族基の水素原子のうち1つまたは複数がそれぞれ独立にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン基；メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5～10のシクロアルキル基；フェニル基等の炭素数6～10の芳香族基で置換されていてもよい。なお、上記式（A）及び／又（B）の構成単位が、2種以上の芳香族基からなる共重合体であっても差し支えない。

【0053】

これらのうち、 Ar^1 はメタフェニレン基、パラフェニレン基、3,4'-ジフェニレンエーテル基が好ましく、パラフェニレン基、またはパラフェニレン基と3,4'-ジフェニレンエーテル基とを併用したものがさらに好ましい。 Ar^2 はメタフェニレン基、パラフェニレン基、が好ましくパラフェニレン基がさらに好ましい。好適なポリマーとしては、具体的にはポリ（メタフェニレンイソフタルアミド）、ポリ（パラフェニレンテレフタルアミド）、またはこれらを主成分とする共重合全芳香族ポリアミドを例示することができる。

【0054】

これら全芳香族ポリアミドは溶液重合法、界面重合法、熔融重合法など従来公知の方法にて製造する事が出来る。ポリマーの重合度としては98重量%濃硫酸に0.5g/100ml溶かした溶液を30℃にて測定した特有粘度（inherent viscosity） η_{inh} が0.05～20（dl/g）好ましくは1.0～10（dl/g）の間に有るものが好ましい。

【0055】

（全芳香族縮合系高分子に被覆された炭素繊維を含む繊維組成物の製造方法）

炭素繊維1重量部に対して全芳香族縮合系高分子の重合原料1～1000重量部とを混合して重合せしめることにより、全芳香族縮合系高分子により被覆された炭素繊維とマトリックスとなる全芳香族縮合系高分子とからなる全芳香族縮合系高分子繊維組成物を得る。

【0056】

炭素繊維に被覆された全芳香族縮合系高分子は全芳香族縮合系高分子のモノマ

ーにあらかじめ炭素繊維 (N) を加えて重合反応させ、ついで溶媒に溶解させることにより得られる。このときに下記式 (3)

【0057】

【数11】

$$0.001 \leq (n) / (x) \leq 100 \quad (3)$$

[式中、(x) は全芳香族縮合系高分子のモノマー成分の重量部の総和を示し、(n) は炭素繊維 (N) の重量部を示す。]

を満足する割合で、全芳香族縮合系高分子のモノマーにあらかじめ炭素繊維 (N) を加えることが好ましい。ここでいう炭素繊維 (N) は先にのべたものと同義である。

【0058】

上記重量比 (n) / (x) が 0.001 より小さいと、ポリマー中からの炭素繊維成分の単離が困難であり好ましくない。また、重量比 (n) / (x) が 100 より大きいと、炭素繊維のポリマーの被覆が十分でなく好ましくない。本発明者らの研究では、上記式 (3) において、 $0.01 \leq (n) / (x) \leq 10$ の範囲が好ましく、 $0.01 \leq (n) / (x) \leq 1.0$ の範囲が特に好ましいことが判明している。

【0059】

以上の方法に炭素繊維を含む全芳香族縮合系高分子を得て、ついで硫酸、1-メチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド等に一度溶解し、ろ過する事で全芳香族縮合系高分子に被覆された炭素繊維を得る事が出来る。

【0060】

上記の反応は、無溶媒で行うこともできる。また必要に応じて、1-メチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、水等の溶媒を用いてもよい。これらの溶媒は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

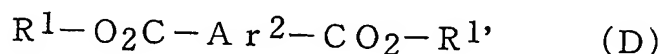
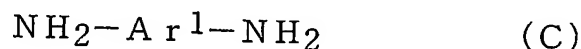
【0061】

(全芳香族ポリアミドに被覆された炭素繊維を含む繊維組成物の製造方法 その1)

全芳香族ポリアミドに被覆された炭素繊維を含む繊維組成物の製造方法としては2つの方法が好ましく用いられる。一つは下記式(C)で表わされる芳香族ジアミンの少なくとも1種と、下記式(D)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジアリールエステルの少なくとも1種とを、

【0062】

【化9】



[R¹, R^{1'} は各々独立に炭素数6～20の芳香族基を、Ar¹, Ar²は各々独立に炭素数6～20の2価の芳香族基を表す。]

加熱反応させることにより全芳香族ポリアミドを得る方法が挙げられる【方法1】。

【0063】

全芳香族ポリアミドのモノマーである芳香族ジアミン(C)、ジアリールエステル(D)について詳述する。

【0064】

上記式(C)および(D)におけるAr¹、Ar²は、それぞれ上記の式(A)および(B)におけるAr¹、Ar²と同じであり、また、式(D)におけるR¹、R^{1'} は各々独立に、炭素数6～20の1価の芳香族基を表わし、具体的にはフェニレン基、ナフタレン基、ビフェニレン基、イソプロピリデンジフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルフィド基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルケトン基等である。これらの芳香族基の水素原子のうち1つまたは複数が各々独立にフッ素、塩素、臭素等のハロゲン基；メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数5～10のシクロアルキル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基等で置換されていてもよい。これらのうち、Ar¹はメタフェニレン基、パラフェニレン基、3,4'-ジフェニ

レンエーテル基が好ましく、パラフェニレン基、またはパラフェニレン基と 3, 4'-ジフェニレンエーテル基とを併用したものがさらに好ましい。Ar²はメタフェニレン基、パラフェニレン基、が好ましくパラフェニレン基がさらに好ましい。

【0065】

上記【方法1】においては、各モノマー（反応成分）のモル数が下記数式（2）-1

【0066】

【数12】

$$0.8 \leq c/d \leq 1.2 \quad (2) - 1$$

[上記数式（3）中、cは芳香族ジアミン（C）、dは芳香族ジカルボン酸ジアリールエステル（D）、の各仕込みモル数である。]

を同時に満たすことが望ましい。すなわち、c/dが0.8より小さい場合や1.2より大きい場合には、重合度の十分なポリマーを得ることが困難となることがある。c/dの下限としては、0.9以上が適当であり、より好ましくは0.93以上、さらに好ましくは0.95以上である。また、c/dの上限としては、1.1以下が適当であり、より好ましくは1.07以下、さらに好ましくは1.05以下である。従って、本発明におけるc/dの最適範囲は $0.95 \leq c/d \leq 1.05$ といえることができる。

【0067】

【方法1】において、反応は、溶媒中で行う反応、無溶媒の加熱溶融反応のいずれも採用できるが、例えば、後述する反応溶媒中で攪拌下に反加熱反応させるのが好ましい。反応温度は、100℃から380℃が好ましく、180℃から350℃がさらに好ましい。100℃より温度が低いと反応が進まず、380℃より温度が高いと反応させるジアミンの沸点以上になる、あるいは分解等の副反応が起こりやすくなるためである。反応時間は温度条件にもよるが、通常は1時間から数十時間である。反応は加圧下から減圧下で行うことができるが、通常は常圧下から減圧下で行う。好ましくは、生成するフェノール等のモノヒドロキシ化合物を留去しつつ、反応を行う。加熱溶融反応の場合は減圧下がよく、反応媒体

を使用する場合は常圧下で反応させるのが適当である。

【0068】

反応は、通常、無触媒でも進行するが、必要に応じてエステル交換触媒を用いてもよい。本発明で用いるエステル交換触媒としては三酸化アンチモンといったアンチモン化合物、酢酸第一錫、オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジアセテートといった錫化合物、酢酸カルシウムのようなアルカリ土類金属塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ金属塩等、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸を例示することができる。また、反応時には酸化防止剤等の各種添加剤を併用することが好ましい。

【0069】

本発明では (C)、(D) に加え反応前にあらかじめ炭素繊維 (N) を

【0070】

【数13】

$$0.001 \leq (n) / (x') \leq 100 \quad (4)$$

[式中、 x' は芳香族ジアミン (C)、芳香族ジカルボン酸ジアルキルハライド (D) の重量部の総和を示し、(n) は炭素繊維 (N) の重量部を示す。]

を満足する割合で加え反応を行うことを特徴としている。ここでいう炭素繊維 (N) は先にのべたものと同義である。

【0071】

上記重量比 $(n) / (x')$ が 0.001 より小さいと、ポリマー中からの炭素繊維成分の単離が困難であり好ましくない。また、重量比 $(n) / (x')$ が 100 より大きいと、炭素繊維のポリマーの被覆が十分でなく好ましくない。本発明者らの研究では、上記式 (2-5) において、 $0.01 \leq (n) / (x') \leq 10$ の範囲が好ましく、 $0.01 \leq (n) / (x') \leq 1.0$ の範囲が特に好ましいことが判明している。

【0072】

上記の方法により得られる炭素繊維を含む全芳香族ポリアミドを硫酸、1-メチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド等に一度溶解し、過する事で本発明の全芳香族ポリエステルに被覆された

炭素繊維を得る事が出来る。

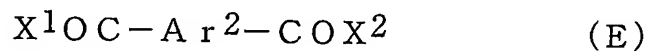
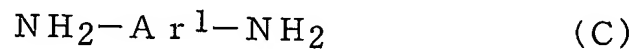
【0073】

(全芳香族ポリアミドに被覆された炭素繊維を含む繊維組成物の製造方法 その2)

もう1つの繊維組成物の製造方法としては、下記式(C)で表わされる芳香族ジアミンの少なくとも1種と、下記式(E)で表わされる芳香族ジカルボン酸ジアシルハライドとを

【0074】

【化10】



[Ar¹, Ar²は各々独立に炭素数6~20の2価の芳香族基を、X¹, X²はハロゲンを表す。]

反応させることにより全芳香族ポリアミドを得る方法が挙げられる【方法2】。

【0075】

上記式(C)および(E)において、Ar¹, Ar²は、各々独立に炭素数6~20の2価の芳香族基を表わし、その詳細は各々全芳香族ポリアミドの説明で述べたAr¹, Ar², と同じである。上記式(E)中のX¹, X²はハロゲンを表わし、具体的には、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。この中でも反応性、安定性、コストの点で塩素が好ましい。

【0076】

本発明の【方法2】において、各反応成分(モノマー)が下記数式(2)-2を満足する割合で反応させる。

【0077】

【数14】

$$0.8 \leq c/e \leq 1.2 \quad (2) - 2$$

[上記数式中、cは芳香族ジアミン(C)、eは芳香族ジカルボン酸ジアシルハライド(E)の各モル数である。]

上記c/eが0.8より小さい場合や1.2より大きい場合には、重合度の十

分なポリマーを得ることが困難である。 c/e の好ましい下限は0.9以上であり、より好ましくは0.93以上、さらに好ましくは0.95以上である。また、 c/e の好ましい上限は1.1以下であり、より好ましくは1.07以下、さらに好ましくは1.05以下である。従って、本発明における c/e の最適範囲は $0.95 \leq c/e \leq 1.05$ とすることができる。

【0078】

この[方法2]における反応温度は -20°C から 100°C が好ましく、 -5°C から 50°C がさらに好ましい。 -20°C より温度が低いと反応が進まず、 100°C より温度が高いと原料の分解等の副反応が起こりやすくなるためである。反応時間は温度条件にもよるが、通常は1時間から数十時間である。反応は、後述する反応溶媒中で加熱反応させるのが好ましい。

【0079】

反応により生成するハロゲン化水素は塩基性物質により中和して除去し、生成した全芳香族ポリアミドを取り出すことができる。このポリマーを必要により洗浄、精製してもよいが、中和した反応溶液を濃度調整して成形原液として使用することもできる。

【0080】

[方法2]では、反応の際、1-メチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホン、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、水等の溶媒を用いる。これらの溶媒は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0081】

本発明では(C)、(E)に加え反応前にあらかじめ炭素繊維(N)を

【0082】

【数15】

$$0.001 \leq (n) / (x'') \leq 100 \quad (5)$$

[式中、 x'' は芳香族ジアミン(C)、芳香族ジカルボン酸ジアルハライド(E)の重量部の総和を示し、(n)は炭素繊維(N)の重量部を示す。]

を満足する割合で加え反応を行うことを特徴としている。ここでいう炭素繊維(

N) は先にのべたものと同義である。

【0083】

上記重量比 $(n) / (x)$ が 0.001 より小さいと、ポリマー中からの炭素繊維成分の単離が困難であり好ましくない。また、重量比 $(n) / (x)$ が 100 より大きいと、炭素繊維のポリマーの被覆が十分でなく好ましくない。本発明者らの研究では、上記式 (2-5) において、 $0.01 \leq (n) / (x) \leq 10$ の範囲が好ましく、 $0.01 \leq (n) / (x) \leq 1.0$ の範囲が特に好ましいことが判明している。

【0084】

上記の方法により得られる炭素繊維を含む全芳香族ポリアミドを硫酸、1-メチル-2-ピロリドン、1-シクロヘキシル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド等に一度溶解し、過する事で本発明の全芳香族ポリエステルに被覆された炭素繊維を得る事が出来る。

【0085】

(炭素繊維の前処理)

また、炭素繊維を全芳香族縮合系高分子で被覆する際、炭素繊維をあらかじめ物理処理、および/または化学処理を施しておくことが好ましい。化学処理の好ましい例としては硝酸、硫酸の混合液、硫酸、過酸化水素の混合液を使用することが好ましい。炭素繊維 1 重量部に対しあらかじめ硝酸、硫酸の混合溶液 1 から 100 重量部中で表面処理を行う事が好ましい。

【0086】

物理処理の好ましい例としてはボールミル、ビーズミル、超音波処理、強力なせん断処理等などが挙げられる。炭素繊維をボールミル、ビーズミル、ホモジナイザー等の物理処理により炭素繊維を溶媒中であらかじめ分散させた炭素繊維分散液を用いることが好ましい。

【0087】

(配向、及び配向方法について)

本発明では全芳香族縮合系高分子繊維組成物中の炭素繊維が繊維の配向方向と同方向に配向している。この配向度の目安として下記式 (1) で表される配向係

数Fが用いられる。(角元正夫、他「高分子X線回折」1968年、丸善)

【0088】

【数16】

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (1)$$

$$F = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}$$

【0089】

(式中 ϕ はX線回折測定における方位角であり、Iは002強度を表すものである。)

本発明における炭素繊維の配向係数Fの値の上限は数式上1.0であり、下限としては0.05以上、好ましくは0.1以上、さらに好ましくは0.2以上、より好ましくは0.3以上である。

【0090】

これらの配向方法としては全芳香族縮合系高分子溶媒に溶かしたポリマードープ中に炭素繊維を分散させたものをラビング、キャストイング、流動配向、液晶配向、せん断配向、又は延伸配向させる事等が挙げられる。ポリマードープを用いた成型方法は、湿式、乾式、乾式湿式の併用いずれでも良い。得られた繊維組成物をさらに延伸配向させる事により炭素繊維の配向係数を上昇させる事も本発明の樹脂組成物を得るうえでさらに好ましい。配向係数の上昇度としては0.01以上好ましくは0.05さらには0.1以上が好ましい。

【0091】

(分散について)

全芳香族縮合系高分子溶媒に炭素繊維を分散させる方法としては、公知のいかなる方法でも適用できるが、例えば炭素繊維を溶媒中でビーズミル処理することや超音波処理を施す、強力なせん断処理を施す、溶媒に添加する前にあらかじめ炭素繊維を酸で処理しておく、又は炭素繊維を有機物で表面処理を施す等が分散性を向上し配向に優れる樹脂組成物を得るうえでさらに好ましい。

【0092】

【発明の効果】

本発明は全芳香族縮合系ポリマーと表面を全芳香族縮合系ポリマーにより被覆した炭素繊維とからなる繊維組成物で、ポリマーと炭素繊維との界面の接着性が改善され機械特性、特に弾性率、強度に優れた繊維組成物を提供することが可能である。

【0093】**【実施例】**

以下、実施例を挙げて本発明を詳述するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0094】

(1) X線回折測定：X線発生装置（理学電機社製R U-B型）はターゲットCu K α 線、電圧45 kV、電流70 mAの条件にて測定した入射X線はオスミック社製多層膜ミラーにより集光及び単色化し試料の断面を垂直透過法で測定した。回折X線の検出は大きさ200 mm×250 mmのイメージングプレート（富士写真フィルム製）を用い、カメラ長250 mmの条件で測定した。

【0095】

(2) 機械特性：オリエンテック株式会社製テンシロン万能試験機1225Aにより引っ張り試験を行い弾性率を求めた。

【0096】**[参考例1：炭素繊維の酸処理]**

昭和電工製社製カーボンナノチューブVGCF 1重量部に硫酸30重量部を加えた後、硝酸10重量部をゆっくりと滴化した。滴下が終了した後、70℃の温水浴中で28 kHzの超音波にて1時間処理した。反応終了後の溶液を100重量部の水に加え希釈し孔径0.22 μ mのテフロン製メンブレンフィルターにて吸引ろ過及び水にて水洗し単離した。

【0097】**[参考例2：炭素繊維の物理処理]**

NMP（N-メチル-2-ピロリドン）300重量部に昭和電工製炭素繊維（VGCF）4.680重量部を加えNETZSCH社製ビーズミル、MINI

ZETA (エアー) を用いジルコニウム製の 0.8 mm 径のビーズを使用し周速 8.5 m/s にて 1 時間処理した。得られた NMP 分散液中の炭素繊維の平均粒径は 1.529 μm 、D/G = 0.35 となった。

【0098】

[参考例 3: 全芳香族ポリアミドで被覆された炭素繊維]

参考例 1 にて得られた酸処理された炭素繊維 0.1 重量部に 0.5 重量部のフェノールを加え乳鉢にて 10 分間約 60℃ で処理したのちに 70℃ の温水浴中で 28 kHz の超音波にて 10 分間処理し、これにジフェニルカーボネート 10 重量部、ジメチルアミノピリジン 0.0061 重量部を加え、常圧下 200℃ で反応を開始した。30 分後常圧のまま 220℃ に昇温し、系内を徐々に減圧した。反応開始から 3 時間後さらに、昇温、減圧し、反応開始から 5 時間後、系内の最終到達温度を 320℃、真空度を約 0.5 mmHg (66.7 Pa) とし反応により生成したフェノール及びジフェニルカーボネートを系外へゆっくりと除去した。反応終了後残留物にジクロロメタンを加え孔径 0.22 μm のテフロン製メンブレンフィルターにて吸引ろ過することで残留したフェノール及びジフェニルカーボネートを除去し 0.55 重量部の炭素繊維を単離した。この炭素繊維 0.52 重量部を 40 重量部の NMP 中に加え 1.337 重量部のテレフタル酸ジフェニル、0.454 重量部のパラフェニレンジアミンを加え、200℃ にて 3 時間過熱攪拌した。反応後得られたポリマードープを孔径 0.22 μm のテフロン製メンブレンフィルターにて吸引ろ過洗浄し全芳香族ポリアミドにて被覆された炭素繊維 0.58 重量部を単離した。このようにして得られた炭素繊維 0.1 重量部を 100 重量部の 98% 硫酸中に超音波にて分散させ遠心加速度が 51000 m/s² の遠心分離処理を 1 分間行ったところ得られた沈殿物は 0.02 重量部であった。

【0099】

[参考例 4: 全芳香族ポリアミドで被覆された炭素繊維]

参考例 2 で得られた炭素繊維の NMP 分散液 244 重量部を 200℃ で 1 時間加熱し分散液中に含まれる水分を十分除去したのち 0.703 重量部のパラフェニレンジアミン、1.330 重量部の 3,4'-ジアミノジフェニルエーテルを

加え 0℃ で 28 kHz の超音波処理を行いアミンの溶解後テレフタル酸ジクロリド 2.639 重量部加え 0℃、28 kHz の超音波処理を加えながら 60 分反応を継続し最終的に 80℃、60 分同様の超音波条件下反応させたところに水酸化カルシウム 0.48 重量部を添加し中和反応を行い全芳香族ポリアミドで被覆された炭素繊維の分散液を得た。

【0100】

また得られた分散液の一部を孔径 0.22 μm のテフロン製メンブレンフィルターにて吸引ろ過洗浄し全芳香族ポリアミドにて被覆された炭素繊維を単離した。

【0101】

このようにして得られた炭素繊維 1 重量部を 100 重量部の NMP に超音波にて分散させ遠心加速度が 51000 m/s^2 の遠心分離処理を 1 分間行ったところ得られた沈殿物は 0.005 重量部であった。

【0102】

[参考例 5: ポリマードープの作成例]

十分に乾燥した攪拌装置付きの三口フラスコに N-メチルピロリドン 1717.38 重量部 p-フェニレンジアミン 18.82 重量部及び 3、4'-ジアミノフェニルエーテル 34.84 重量部を常温下で添加し窒素中で溶解した後、攪拌しながらテレフタル酸ジクロリド 70.08 重量部を添加した。最終的に 80℃、60 分反応させたところに水酸化カルシウム 12.85 重量部を添加し中和反応を行った。得られたポリマードープを水にて再沈殿することにより析出させたポリマーの特有粘度は 3.5 (dl/g) であった。

【0103】

[実施例 1]

NMP (N-メチル-2-ピロリドン) 300 重量部に参考例 3 にて製造した炭素繊維を 4.680 重量部を加え 28 kHz の超音波にて 1 時間処理した。この NMP 溶液を参考例 5 にて得られたポリマーの NMP ドープ 1500 重量部に加え 90℃ で 1 時間攪拌し均一なポリマードープにした。このようにして得られたポリマードープを孔径 0.3 mm、孔数 5 個のキャップを用いドープ温度を 8

0℃に保ち、NMP 30重量%の水溶液である56℃の凝固浴中に押し出した。キャップ面と凝固浴面との距離は10mmとした。紡糸した繊維は50℃で水洗、120℃で乾燥しフィラメントを得た。

【0104】

[実施例2]

参考例4にて製造した全芳香族ポリアミドで被覆された炭素繊維のNMP分散液300重量部に参考例5にて得られたポリマーのNMPドープ1500重量部に加えたほかは実施例1と同様の操作を行った。

【0105】

[実施例3]

実施例1で得られたフィラメントを500℃の熱板上で延伸倍率10倍で延伸し延伸フィラメントを得た。

【0106】

[実施例4]

実施例2で得られたフィラメントを500℃の熱板上で延伸倍率10倍で延伸し延伸フィラメントを得た。

【0107】

[比較例1]

参考例5で得られたポリマードープを孔径0.3mm、孔数5個のキャップを用いドープ温度を80℃に保ち、NMP 30重量%の水溶液である56℃の凝固浴中に押し出した。キャップ面と凝固浴面との距離は10mmとした。紡糸した繊維は50℃で水洗、120℃で乾燥した後500℃の熱板上で延伸倍率10倍で延伸し延伸フィラメントを得た。

【0108】

【表 1】

	引っ張り弾性率 (G P a)	引っ張り強度 (g f / d e)	配向係数
実施例 1	—	—	0 . 2 3 1
実施例 2	—	—	0 . 4 5 5
実施例 3	6 8	2 2	0 . 2 9 9
実施例 4	7 0	2 5	0 . 5 3 2
比較例 1	6 0	1 8	—

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 マトリックスとなる全芳香族縮合系高分子と炭素繊維との界面の接着性を改善し機械特性、特に強度、弾性率が向上した全芳香族縮合系ポリマー繊維組成物を提供する。

【解決手段】 マトリックスとなる全芳香族縮合系高分子 100 重量部と全芳香族縮合系高分子により被覆された炭素繊維 0.01～100 重量部とからなる全芳香族縮合系高分子繊維組成物。繊維組成物中の炭素繊維において、下記式 (1)

【数 1】

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi d\phi} \quad (1)$$

$$F = \frac{3 \langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2}$$

[式中 ϕ は X 線回折測定における方位角、I は 002 回折強度である。]

にて求められる炭素繊維の配向係数 F が 0.05 以上であることが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 8 9 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

氏 名

帝人株式会社